BEITRÆGE ZUR KENNTNISS

DES

CHINOLINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

GEORG GADEBUSCH

AUS

POTSDAM.

FREIBURG IN BADEN.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.
1886.

BEITRÆGE ZUR KENNTNISS

DES

CHINOLINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B

VON

GEORG GADEBUSCH

AUS

POTSDAM.

FREIBURG IN BADEN.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0064

Seinen theueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

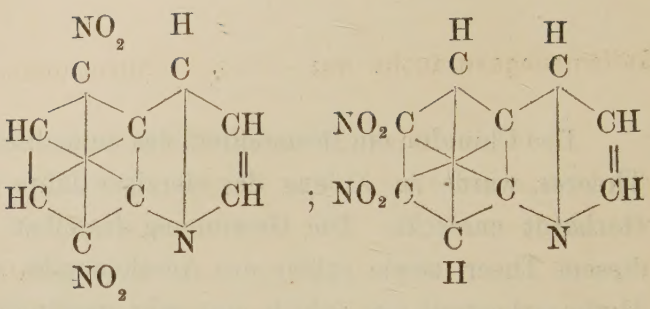
Das Chinolin, ein Bestandtheil des animalischen Theeres, wurde zu Anfang der vierziger Jahre von Gerhardt entdeckt. Die Gewinnung desselben aus diesem Theer, sowie später aus Acroleinanilin und Hydrocarbostyril war jedoch eine sehr umständliche und kostspielige. In Folge dessen schritten die Untersuchungen nur sehr langsam fort. Da gelang es Skraup, eine geeignete Synthese des Chinolins[1]) aufzufinden, welche mit einem Schlage den Chemikern ein neues Gebiet eröffnete: Es wurden alsbald zahlreiche Derivate des Chinolins dargestellt und bald erkannte man auch den innigen Zusammenhang desselben mit den Alkaloiden.

Vor kurzem fanden nun Ad. Claus und Kramer[2]) zwei Dinitrochinoline, welche durch directe Nitrirung des Chinolins mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten werden.

In diesen Verbindungen befinden sich die Nitrogruppen an den Benzolkern angelagert, und zwar in den einzelnen Verbindungen, welche die genannten Forscher durch die Bezeichnung α und β unterscheiden, entsprechend den folgenden Schemata:

[1]) Berl. Ber. XII. 2086.

[2]) Berl. Ber. XVIII. 1243.



— α — Dinitrochinolin; — β —Dinitrochinolin

Da es aus verschiedenen Gründen interessant war, zu wissen, ob diese Nitroverbindungen noch die Fähigkeit besitzen, acide Bestandtheile aufzunehmen, so übertrug mir Herr Prof. Claus eine eingehendere Untersuchung dieser noch kaum studirten Verbindungen,und in Folge dessen unternahm ich es, zunächst eine Reihe von Versuchen über die Darstellung von Sulfonsäuren dieser Nitroverbindungen auszuführen: in der Hoffnung, von dieser aus durch Schmelzen mit Aetzkali zu Oxychinolinen zu gelangen.

Sulfonirungsversuche des — α — Dinitrochinolins.

In den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde nur das synthetische Chinolin verwandt, da bei der Nitrirung des Theerchinolins nur sehr ungenügende Resultate, bisweilen nur Schmieren, erhalten werden konnten: Schon beim Zusammenbringen des Theerchinolins mit conc. Salpetersäure färbt sich dasselbe dunkel- bis schwarzroth und scheidet braune harzige Flocken aus, während das synthetische zunächst weisse Kryställchen, welche sich im Ueberschuss der Säure lösen, ausscheidet.

Ferner sei noch zur Darstellung dieser Dinitrochinoline bemerkt, dass das fractionirte Ausfällen derselben durch Natronlauge unter starker Abkühlung stattfinden muss, da sonst leicht Zersetzungen eintreten, welche sich durch das Auftreten von Oeltropfen bemerkbar machen: Wahrscheinlich wird dabei Chinolin zurückgebildet.

Zur Sulfonirung wurde zunächst das — α — Dinitrochinolin mit dem fünffachen der theoretischen Menge conc. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt: Die tiefroth gewordene ölartige Masse wird sodann in Wasser gegossen, wobei jedoch das — α — Dinitrochinolin sich unverändert wieder ausscheidet.

Bei den folgenden Versuchen wandte ich nun das **zehnfache** der theoretischen Menge rauchender Schwefelsäure an und erhitzte zunächst einen, dann mehrere Tage lang auf dem Wasserbade: In beiden Fällen erhielt ich jedoch wieder das nämliche Resultat.

Ebenso verhält sich auch das — α — Dinitrochinolin gegen rauchende Schwefelsäure beim Erhitzen auf 130°, 160° und 220° C. Da sich bei diesen letzten Versuchen, nach dem Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser, anfangs kein Dinitrochinolin mehr ausschied, so glaubte ich endlich zu einer Sulfonsäure gelangt zu sein.

Die Flüssigkeit wurde daher mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaction versetzt, und vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt heiss abfiltrirt. Nach dem Erkalten des Filtrats auf circa 30° C. schied sich ein bräunlichweisser Körper aus, welcher jedoch nichts anderes als — α — Dinitrochinolin war. Das Ausscheiden des Dinitrochinolins nach dem Neutralisiren findet seine Erklärung darin, dass es in verdünnten Säuren sowohl als auch in heissem Wasser löslich ist.

Die Temperatur wurde nun bei den letzten Versuchen bis auf 250° C. gesteigert und der rauchenden Schwefelsäure noch Phosphorsäureanhydrid zugefügt: Aber auch hier erhielt ich als Product nur einen Theil des unveränderten — α — Dinitro-

chinolins zurück, während der grössere Theil tiefergehende Zersetzungen erlitten hatte, in Folge dessen vollkommen in Schmiere übergegangen war.

Das Erhitzen im Rohr lieferte ebenfalls nur verharzte Producte, aus denen Nichts krystallinisches zu gewinnen war.

Sulfonirungsversuche des — β — Dinitrochinolins.

Die im Vorangehenden beschriebenen Versuche wurden sämmtlich mit dem — β — Dinitrochinolin wiederholt, jedoch konnte auch hier auf keine Weise eine Sulfonsäure erhalten werden.

Nach diesen Erfahrungen scheinen das — α — Dinitrochinolin sowohl, als auch das — β — Dinitrochinolin durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen bereits einen so sauren Charakter angenommen zu haben, dass sie nicht mehr befähigt

sind, die Sulfongruppe aufzunehmen. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass beide Dinitrochinoline nur sehr unbeständige Salze liefern.[1])

Beim — α — Dinitrochinolin könnte jedoch auch noch die Stellung der Nitrogruppen von besonderer Bedeutung sein, da gerade die in ihm von den Nitrogruppen verdrängten Wasserstoffatome im Chinolin besonders reactionsfähig sind. Dies beweist einerseits sowohl die Bildung des O- und M-Nitrochinolins als auch die der O- und M-Chinolinsulfonsäure.[2])

Da diese Stellen im — β — Dinitrochinolin frei sind, so kann es hier nur der acide Charakter sein, welcher den Eintritt der Sulfongruppe verhindert.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1244, Freib. Dissert. 1885.
[2]) ibid XV. 683.

Amidirungsversuche des —α— und —β— Dinitrochinolins.

Claus und Kramer hatten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure[1]) die beiden Dinitrochinoline in die Diamidoverbindungen übergeführt, und beschreiben dieselben, ihrem äusseren Habitus nach, als gelblich gefärbte dicke Nadeln, welche ziemlich unbeständig sind. Der Schmelzpunkt des —α— Diamidochinolins wird auf 156° C und der des —β— Diamidochinolins auf 162 — 163° C. angegeben.

Wie im Vorangehenden erwähnt, wollte ich speciell die Oxyverbindungen des Chinolins studiren, und ging desshalb von diesen Diamidochinolinen aus.

Da es mir jedoch in keiner Weise gelungen ist, diese Verbindungen nach den Vorschriften von Claus und Kramer zu bekommen, so scheint es mir doch von Interesse zu sein, meine Versuche darüber, an dieser Stelle mitzutheilen. Obige Autoren geben über die Darstellung folgende Vorschrift:

[1]) Berl. Ber. XVIII. 1244.

Man trägt die salzsaure Lösung der Nitroverbindung in eine frisch bereitete salzsaure Lösung der zur Reduction nöthigen Menge Zinn ein. Es entsteht dabei unter Erwärmung zuerst eine tiefdunkle Färbung, die aber beim Schütteln schnell in eine hellgelbe Farbe übergeht. Das umgekehrte Verfahren, nämlich das Versetzen der —α— Dinitrochinolinlösung mit Zinnchlorür, ist nicht zu empfehlen, da hierbei merkwürdiger Weise immer eine tiefdunkle Färbung auftritt, die nicht mehr verschwindet, und die auch die Ausbeute verringert. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man, und dampft dann vorsichtig auf dem Wasserbade ein. Sobald die Flüssigkeit eine bestimmte Concentration erreicht hat, scheiden sich beim Erkalten hellgelbe Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, welches man für sich, von der Mutterlauge getrennt, verarbeitet. Man versetzt nun die Lösung des Zinndoppelsalzes mit conc. Natronlauge, und zieht mit Aether die Base aus.

Als ich den Versuch vornahm, färbte sich die Flüssigkeit, wie angegeben, dunkel, wurde aber weder beim Schütteln, noch beim weiteren Eintragen des salzsauren Dinitrochinolins in die Zinnchlorürlösung heller, sondern immer dunkler. Trotz vorsichtigen Eindampfens erhielt ich keine hellgelben Krystalle des Zinndoppelsalzes, son-

dern unkrystallinische zähe Massen, welche sich beim weiteren Behandeln mit Natronlauge vollkommen verharzten. Bei weiteren zahlreichen Versuchen, bei denen ich jede Erwärmung während des Processes vermied, und statt des Eindampfens die dunkle Lösung des Zinndoppelsalzes unter dem Exsiccator (nachdem derselbe evacuirt war) langsam verdunsten liess, erhielt ich nur harzige Producte.

Auf Anrathen des Herrn Prof. Claus nahm ich nun die Reduction mit Eisessig und Zink vor, und setzte Esigsäureanhydrid zu, um die Base sofort in die Acetverbindung überzuführen, und dadurch eventuell haltbar zu machen. Zu diesem Zwecke wurde nun das Dinitrochinolin in Eisessig gelöst, Essigsäureanhydrid hinzugefügt und die berechnete Menge Zink eingetragen: Die Flüssigkeit färbte sich hierbei auch zuerst hellgelb, wurde aber später dunkelroth bis schwarz. Zur Beendigung des Processes wurde das Reactionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; hierauf wurde es mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt. Es fiel nun ein braunschwarzer Niederschlag aus, der sich jedoch als Schmiere qualificirte, und auch aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht in einer ansprechenderen Form erhalten werden konnte. Auch ein Versuch mit einer grösseren Quantität Lösungsmittel schlug fehl.

Statt des Zink wurde nun Zinkstaub ange-

wandt und das Lösungsmittel bedeutend verringert. Auf 4 gr. Dinitrochinolin nahm ich 20 gr. Eisessig, 6 gr. Essigsäureanhydrid und 6 gr. Zinkstaub. Die Reaction wurde in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz vorgenommen. Die Masse besass eine breiartige Consistenz. Das Zink wurde in kleinen Portionen hinzugefügt und dabei färbte sich jedesmal die Stelle, wo der Zinkstaub mit dem Dinitrochinolin in Berührung kam, dunkelbraun und nahm beim Schütteln eine hellere Farbe an. Beim Eintragen weiterer Portionen Zinkstaub wurde die breiartige Masse immer dünnflüssiger und bildete über dem braungewordenen Dinitrochinolin eine tiefrothe Flüssigkeit. Beim Verdünnen mit Wasser blieb ein brauner Körper zurück. Derselbe zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Dinitrochinolins.

Ich erhielt so circa $^2/_3$ des angewandten Dinitrochinolins zurück.

Das Filtrat ergab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak einen dunklen Niederschlag, welcher aus den verschiedensten Lösungsmitteln nur verharzte Massen lieferte.

Auch die Fällung mit Platinchlorid ergab keine Resultate.

Da auch diese Versuche fehlschlugen, griff ich nochmals auf die Kramer'sche Methode zurück. Es wurde jetzt gerade soviel Salzsäure dem Dini-

trochinolin zugefügt, dass eben die Lösung desselben erfolgte. Nachdem die berechneten Mengen zusammengebracht waren, blieb die Lösung wider Erwarten hellgelb, und lieferte nun nach vorsichtigem Eindunsten gelblichrothe Krystalle eines Zinndoppelsalzes. Dasselbe wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Der Aetherauszug lieferte nach dem Verdunsten einen gelblichen, amorphen Körper, welcher den Schmelzpunkt 141° C. zeigte, während die beiden Diamidochinoline die Schmelzpunkte 156° C. und 162 — 63° C. haben. Die Ausbeute war geradezu verschwindend.

Aus den mitgetheilten Erfahrungen, welche ich beim Reduciren dieser Dinitrochinoline gesammelt habe, geht jedenfalls so viel mit Sicherheit hervor, dass es kaum möglich sein dürfte, diese Verbindungen in der zu einer eingehenderen Untersuchung nöthigen Menge in einfacher Weise zu beschaffen. Die Körper sind allem Anschein nach so unbeständig, dass sie sich bald nach ihrer Bildung zersetzen. Da diese erfolglosen Versuche viel Zeit in Anspruch genommen hatten, war ich gezwungen, dieselben aufzugeben.

Bromwasserstoffsaures — β — Dinitrochinolin-bibromid. $C_9 H_5 (NO_2)_2 N. Br_2. HBr.$

Da das Chinolin durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen bereits einen so stark aciden Charakter angenommen hat, dass es den Eintritt der Sulfongruppe nicht mehr gestattet, war es von Interesse, das Verhalten des — α — und —β— Dinitrochinolins gegen Brom kennen zu lernen.

Das — β — Dinitrochinolin wurde daher in concentrirter Salzsäure gelöst und dieser Lösung nach und nach ein Atom Brom hinzugefügt: Es erfolgte nach kurzer Zeit eine krystallinische Ausscheidung eines gelben Körpers.

Derselbe wurde von der darüber stehenden, dunkelrothen Flüssigkeit getrennt, und mit Aether ausgewaschen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 205° C. (uncorr.) gefunden.

Bringt man ihn mit Wasser zusammen, so geht seine gelbe Farbe bald in eine weisse über: In diesem Wasser lässt sich dann Halogen nachweisen, während der zurückgebliebene weisse Körper die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des —β— Dinitrochinolins zeigt.

Aether und Alkohol zeigen dieselbe Erscheinung.

Beim Liegen an der Luft tritt ebenfalls diese Zersetzung allmälich ein.

Die Aenderung der Farbe beruht demnach auf einer intensiven Zersetzung dieses Körpers, indem allmählig sämmtliches Brom fortgeht und schliesslich —β— Dinitrochinolin zurückbleibt. Es ist daher mehr als wahrscheinlich, dass hier ein salzsaures Bromadditionsproduct vorliegt. Leider musste ich wegen der Unbeständigkeit dieses Körpers von einer analytischen Untersuchung abstehen.

Es wurde nun Chloroform als Lösungmittel des —β— Dinitrochinolins angewandt, und ungefähr 2 Atome Brom portionsweise hinzugesetzt. Nach einiger Zeit erfolgte die Bildung eines krystallinischen, rothgelben Niederschlages. Derselbe wurde von der Flüssigkeit abgesaugt, rasch mit Chloroform ausgewaschen und getrocknet.

Da ich jedoch im Verhältniss zu der angewandten Menge Dinitrochinolin eine zu geringe Ausbeute erhalten hatte, fügte ich noch mehr Brom hinzu, so dass im Ganzen gegen 3 Atome zur Verwendung kamen. Der Process gestaltete sich nun etwas anders: Es fiel zunächst ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach mehrstündigem Stehen eine dunkelrothe Farbe annahm und damit vollkommen krystallinisch wurde.

Beim Stehen des Reactionsgemisches beobachtete man, dass die Flüssigkeit sich in zwei Schichten theilt, von denen die untere eine tiefrothe ölige Flüssigkeit bildet, aus welcher später die Krystallisation erfolgt.

Trotzdem dieser Körper ebenfalls sehr unbeständig ist, so gelingt es doch ihn durch rasches Auswaschen mit Chloroform vom anhaftenden Brom zu befreien. Eine nach Carius ausgeführte Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,203 gr Substanz lieferten:

0,259 gr. Ag Br = 0,1092 gr Br.

Gefunden = 53,79% Br.

Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N.Br_2.HBr$ = 52,17 %Br.

Diesen Zahlen nach zu urtheilen, muss das Molekül der Verbindung 3 Atome Brom enthalten. Da nun, wie später gezeigt wird, der vorliegende Körper ein Bromadditionsproduct ist, nach unseren heutigen Ansichten über den Benzolkern jedoch, durch Sprengung einer Doppelbindung, immer nur eine gerade Anzahl von Atomen addirt werden kann, so kann das dritte Bromatom nur als Bromwasserstoffsäure oder substituirt vorhanden sein. Die Möglichkeit für die Bildung des Bromwasserstoffs ist dann in einem geringen Wassergehalt des angewandten Broms oder Chloroforms zu suchen.

Um den Nachweis zu führen, dass wirklich zwei Bromatome addirt sind, wurde eine gewogene Menge der Verbindung in eine Lösung von Jodkalium eingetragen und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt:

1. 0,050 gr. Substanz lieferten 32,64 % Br

2. 0.0485 gr. „ „ 32,86 % Br

Diese Zahlen zeigen, dass bei der Titration nur 2 Bromatome Jod sich aus dem Jodkalium ausgeschieden haben, dass also in der Verbindung nur 2 Bromatome additionell aufgenommen sind.

Um nun über das 3 te Bromatom Aufschluss zu erhalten, wurde eine gewogene Menge der Substanz mit wässriger schwefliger Säure digerirt und salpetersaures Silber zugefügt. Hierbei fällt sowohl schwefligsaures Silber als auch Halogensilber aus. Man muss daher, um das erstere zu entfernen, mit Salpetersäure solange erhitzen, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Allerdings berechnen sich nach der oben gegebenen Formel für 2 Br 34,7 % Br, allein die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,198 gr lieferten 0,246 gr Ag Br=

0,103 gr Br.

Berechnet auf $C_9H_5(NO_2)_2N.Br_2.HBr$

= 52,17 % Br:

Gefunden: 52,27 % Br.

Diese Zahl stimmt mit der Berechnung vortrefflich, und damit ist es bewiesen, dass die Verbindung ein bromwasserstoffsaures — α — Dinitrochinolinbibromid ist.

Die dem Körper anhaftenden Spuren von freiem Brom lassen sich durch Aether oder Chloroform entfernen, jedoch muss dies sehr vorsichtig geschehen, da sobald die reine Verbindung weiter ausgewaschen wird, gar leicht Zersetzung eintritt.

Sehr rasch geht die Zersetzung beim Hinzutreten von Wasser vor sich: Der Körper entfärbt sich dann vollständig und bildet wieder Dinitrochinolin, während in der wässrigen Lösung sich Brom nachweisen lässt. Die atmosphärische Luft wirkt ebenfalls zersetzend auf denselben ein. Damit finden die Abweichungen in den Befunden der pag. 18 und 19 angeführten Brombestimmungen ihre einfache entschuldigende Erklärung.

Bromwasserstoffsaures —α— Dinitrochinolinbibromid.

$C_9H_5(NO_2)_2N.\ Br_2.\ HBr.$

Das —α— Dinitrochinolin liefert mit 3 Atomen Brom die analoge Verbindung, wie das —β— Dinitrochinolin. Wasser zersetzt dieselbe ebenfalls sehr rasch, Alkohol, Aether und Chloroform langsamer. An der Luft tritt ebenfalls Zersetzung ein.

Behufs der Brombestimmung wurde eine abgewogene Menge Substanz mit schwefliger Säure digerirt, darauf mit Salpetersäure erwärmt und salpetersaures Silber hinzugefügt.

0,221 gr lieferten 0,263 gr. Ag Br =
0,1119 gr Br.
Berechnet: 52,17 % Br,
Gefunden: 50,63 % Br.

Beim Titriren der mit Jodkaliumlösung versetzten Substanz lieferten 0,216 gr =
33,4 % Br

Aus der Formel $C_9H_5\ (NO_2)_2\ N.\ Br_2\ HBr$
berechnen sich für 2 Atome Brom 34,78 % Br.

Auch in diesem Fall finden die erhaltenen Differenzen in der Unbeständigkeit dieser Verbindungen ihre Erklärung.

Claus und Kramer hatten durch directes Nitriren des Chinolins bei höherer Temperatur ausser den beiden Dinitrochinolinen noch ein — o— Nitrochinolin[1]) erhalten, welches vorher von Königs[2]) nach der Skraup'schen Synthese dargestellt worden ist. Auch hier zeigten mehrere misslungene Sulfonirungsversuche der Base, dass die eine Nitrogruppe dem Chinolin bereits einen stark aciden Charakter verleiht. Es wurde auch von Claus und Kramer bei den Darstellungen von Salzen der Base beobachtet, dass dieselbe nur noch sehr schwach basische Eigenschaften entwickelt.

Es war nun interessant, zu untersuchen, wie sich die Base dem Brom gegenüber verhalten würde. Ich liess daher Brom unter denselben Bedingungen, wie beim –α– und –β– Dinitrochinolin auf die gelöste Base einwirken, und erhielt ein bromwasserstoffsaures — o —Nitrochinolinbibromid.

---

[1]) Ber. XVIII. 2143.
[2]) ibid. XII 448.

Bromwasserstoffsaures—o— Nitrochinolinbibromid.

$$C_9 H_6 (N O_2) N . Br_2 . H Br.$$

Fällt aus der Lösung der Base in Chloroform als dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, welcher sich an der Luft gelb färbt, aus. Derselbe zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, wie sie oben für die entsprechenden Derivate der α- und β-Dinitroverbindungen beschrieben sind.

Die quantitative Brombestimmung wurde mit schwefliger Säure und salpetersaurem Silber ausgeführt.

0,2365 gr lieferten: 0,314 gr Ag Br =
0,133 gr Br.
Berechnet: 57,47 % Br.
Gefunden: 56,54 % Br.

Ueber Bromadditionsproducte des Chinolins finden wir in der Literatur nur einige unbestimmte Angaben. So erwähnt La Coste[1]), dass er aus Brom und Chinolin in Wasser einen Körper erhalten habe, welcher wahrscheinlich ein Chinolinbibromid wäre. Ferner will Grimau[2]) aus Chinolin und Brom einen Körper von der Zusammsetzung: $C_9H_7NBr_2$ und einen solchen von der Formel: $C_9H_6BrNBr_2$ erhalten haben. Nähere Untersuchungen sind jedoch nicht angestellt worden.

Zu derselben Zeit, in welcher ich mit der Darstellung dieser Bromadditionsproducte beschäftigt war, fanden Claus und Collischonn[3]) im hiesigen Laboratorium, dass das Chinolin selbst mit Brom ebenfalls ein bromwasserstoffsaures Chinolinbibromid liefert[3]): Die nähere Untersuchung dieser Verbindung lehrte, dass beim Erhitzen derselben auf 180° Substitution des addirten Brom's eintritt, und ein bromwasserstoffsaures Monobromchinolin entsteht, aus welchem durch Zersetzen mit Kalilauge die freie Base Bromchinolin abgeschieden werden kann. Collischonn beschreibt dieselbe als ein gelblich gefärbtes Oel, welches sich im Lichte bräunt.

[1]) Berl. Ber. XIV. 915.
[2]) Bull. de la soc. chim. 1882. 1. 433.
[3]) Berl. Ber. XIX. 2765.

Es war nun von Interesse, auch das Verhalten der von mir dargestellten Bromadditionsproducte in der Hitze zu untersuchen. Da jedoch Herr Prof. Claus mir die weitere Untersuchung der Oxydationsproducte des Collischonn'schen Monobromchinolins übertragen hatte, konnte ich nur wenige Versuche, die im Nachstehenden angeführt werden sollen, darüber ausführen. Ausserdem stand mir auch nur wenig Ausgangsmaterial zu Verfügung.

Trockne Destillation des bromwasserstoffsauren —α— Dinitrochinolinbibromids und —β—Dinitrochinolinbibromids.

Zunächst wurde das bromwasserstoffsaure—α—Dinitrochinolinbibromid untersucht. Dasselbe wurde in ein Reagensglas gebracht, und dieses im Oelbade auf 100° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur fängt das Additionsproduct an zu schmelzen und stösst bei Steigerung der Temperatur auf 120° bis 130° C. rothe Dämpfe von Brom aus, welche sich zum grössten Theil im Glase wieder verdichten.

Die Temperatur wurde $1^1/_2$ Stunden auf 120^0 bis 130^0 C. erhalten. Nach dem Erkalten bildete das Ganze eine syrupähnliche, braunrothe Masse, welche noch eine Menge freien Brom's enthielt.

In Folge dessen wurde die Temperatur beim nächsten Versuch auf 175^0 bis 180^0 C. gesteigert und die entweichenden Gase in Wasser aufgefangen. Es entwich jetzt viel Brom und Bromwasserstoff.

In dem wässrigen Destillat konnte Salpetersäure nachgewiesen werden.

Das Reactionsproduct, welches im Kolben zurückblieb, bildete eine gelblichweisse, krystallinische, steinharte Masse.

Dieselbe wurde zerrieben und zur Prüfung auf Bromwasserstoff mit Natronlauge behandelt. Der Körper blieb unverändert, und es liess sich in der Natronlauge kein Bromwasserstoff nachweisen. Man beobachtet beim Hinzutreten der Natronlauge nur, dass sich dieselbe roth färbt, was wohl von einer geringen Löslichkeit des Körpers herrührt.

Durch Behandeln mit Aether wird das Product in zwei Körper getrennt, in einen in Aether löslichen und einen darin unlöslichen Theil. Wir betrachten zunächst den löslichen: Der in Aether lösliche Körper schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei 115^0 bis 117^0 C., ist in Alkohol schwer löslich und enthält substituirtes Brom.

Eine Verbrennung dieses Körpers gab folgendes Resultat:

0,2040 gr. Substanz lieferten 0,278 gr. CO_2

und 0,036 gr. H_2O;

entsprechend 0,0758 gr. C.

und 0,004 gr. H.

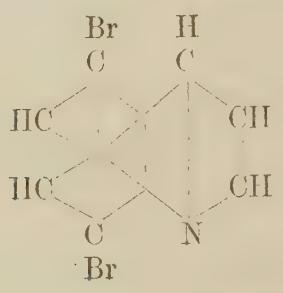
Berechnet man auf ein Dibromchinolin so erhält man:

Berechnet: 37,63% C, 1,74% H,

Gefunden: 37,15% C, 1,96% H.

Das bei der trocknen Destillation dieses bromwasserstoffsauren — α — Dinitrochinolinbibromid's gewonnene Product ist also kein einheitliches, sondern ein Gemisch. Schon durch das Verhalten des Reactionsgemisches gegen Natronlauge erkennt man, dass kein bromwasserstoffsaures Salz gebildet wird. Ferner ergiebt sich aus dem Auftreten der Salpetersäure in dem wässrigen Destillat, dass die Nitrogruppen durch das Brom verdrängt worden

sind und zwei Bromatomen ihre Plätze eingeräumt haben. Die Stellung derselben ist daher wahrscheinlich folgende:



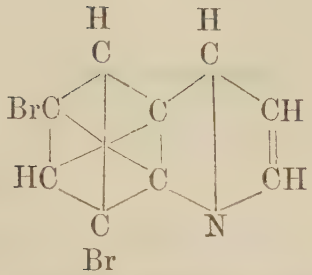
Ein solches Dibromchinolin ist noch nicht bekannt.

Wir finden in der Literatur verschiedene Angaben über Dibromchinoline.

So hat La Coste[1]) durch direktes Bromiren von salzsaurem Chinolin ein Dibromchinolin erhalten, welches bei 124—126° C. schmilzt.

Ferner hat er bei der Darstellung eines Monobromchinolin's, auf dem Wege der Synthese, ein anderes Dibromchinolin neben Di- und Tribromchinolin erhalten[2]). Dieses Dibromchinolin schmilzt bei 100—101° C. und ist ein Metadibromchinolin.

[1]) Berl. Ber. XIV. 914.
[2]) ibid. XV. 559.



Der in Aether unlösliche Rückstand ist in Säuren, Alkohol und Aether unlöslich.

Alkalien scheinen Spuren zu lösen, wodurch Rothfärbung hervorgerufen wird. In Chloroform ist er gänzlich löslich; er scheint das Product tiefer gehender Zersetzungen zu sein.

Das bromwasserstoffsaure —β— Dinitrochinolinbibromid wurde ebenfalls circa 1½ Stunden auf 180° C. erhitzt, bis der Bromgeruch verschwunden war.

Das Reactionsproduct bestand aus einer dicken, röthlichen Masse, welche Kryställchen enthielt. Die ganze Masse löste sich in Chloroform und schied beim Verdunsten einen amorphen braunen Körper aus.

Derselbe ist unlöslich in Säuren, und wird von Alkalien unter Rothfärbung aufgelöst. Alkohol und Aether lösen hieraus einen Körper auf, der bei 115—120° C. schmilzt und Brom enthält. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass dieser auch ein Dibromchinolin ist.. Leider musste ich diese Versuche abbrechen, da mir das Material ausgegangen war. Jedenfalls ist es von Interesse, diese Körper näher zu untersuchen.

Nitrobromchinolin:

$C_9H_5(NO_2)BrN$.

Wie schon oben erwähnt, hatten Claus und Collischonn durch trockene Destillation des bromwasserstoffsauren Chinolinbibromid's ein im Pyridinkern substituirtes Monobromchinolin erhalten. Auf dieses liess ich ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure wirken, und zwar unter folgenden Bedingungen.

7 gr. Bromchinolin wurden mit der 3—4fachen Menge rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure 20 — 22 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde darauf mit Wasser stark verdünnt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen, bei 108°—110° C. (uncorr.) schmolz. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Natronlauge der übrige Rest des Nitroproductes ausgefällt, welcher bei 115° — 120° C. schmolz. Nachdem beide Fällungen aus Aether krystallisirt waren, zeigten sie den Schmelzpunkt 110°—111° C. (uncorr.)

Die neue Verbindung ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Säuren lösen sie unter Bildung von Salzen, welche sich jedoch beim Zutritt von Wasser wieder zersetzen. Alkalien färben dieselbe roth.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,208 gr Substanz lieferten bei 16°C. und 746 mm B.
20,3 cbcm N = 10,913% N.
Berechnet für $C_8 H_5 (NO_2) Br N$:
10,789% N;
Gefunden: 10,913% N.

Der Körper ist demnach ein Mononitrobromchinolin, und enthält, wie später nachgewiesen werden wird, die Nitrogruppe im Benzolkern.

Platindoppelsalz des Nitrobromchinolin's:

$2[(C_9 H_5 Br(NO_2) N). HCl]Pt Cl_4$.

Das Platindoppelsalz, welches aus der salzsauren Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten wird, ist in Alkohol löslich: Aether löst es nicht, Wasser zersetzt es. Zur Platinbestimmung wurden 0,2525 gr. Substanz bis zum constanten Gewicht geglüht und
lieferten 0,0519 gr Pt.
Berechnet: 21,28% Pt.
Gefunden: 20,59% Pt.

Oxydation des Monobromchinolin's.

Wie schon im vorhergehenden erwähnt, hatten Claus und Collischonn durch trockene Destillation des bromwasserstoffsauren Chinolinbibromid's ein Monobromchinolin erhalten.

In Betreff der Substitution des Broms konnten hier zwei Fälle eingetreten sein, entweder war dasselbe in den Pyridinkern oder in den Benzolkern getreten. Um dies zu erforschen, hatten obige Autoren die Oxydation des Monobromchinolins vorgenommen: Es entstanden dabei zwei verschiedene Säuren, von denen die eine bromhaltig war, während Chinolinsäure **nicht** gebildet wurde. Claus und Collischonn gelangten darnach zu der Annahme, dass durch die Oxydation einerseits der Pyridinring an der Stelle, an welcher das Brom steht, gesprengt sei, und dass demnach so eine Oxalylanthranilsäure:

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ NH.CO.COOH \end{cases}$$

entstanden wäre, während andererseits der Benzolring, wie bei der Oxydation des Chinolins selbst, angegriffen sei und eine bromirte Chinolinsäure entstanden wäre:

$$C_5 H_2 Br N \begin{cases} COOH \\ COOH. \end{cases}$$

Auf gütige Veranlassung des Herrn Professor Claus übernahm ich die weitere Untersuchung dieser Säuren.

Meine Versuche hierüber haben die Ansicht von Claus und Collischonn vollkommen bestätigt.

Die Oxydation wurde nach Vorschrift des Herrn Collischonn ausgeführt.

Zu dem Zwecke wurden 7 gr. der freien Base in $1^1/_2$ Liter Wasser suspendirt und hierauf von einer Lösung (1 : 25) Kaliumpermanganat portionsweise solange zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Es wurden hierzu 50—60 gr. Permanganat verbraucht. Nach Beendigung der Reaction wurde Dampf eingeleitet, um den Braunstein besser absitzen zu lassen, und dann filtrirt. Das Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert, auf die Hälfte eingedampft und mit essigsaurem Blei gefällt.

Das ausgefallene Bleisalz wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Nachdem das Filtrat bis zur Hälfte eingedampft war, schieden sich weisse, seidenglänzende Krystalle aus, welche der Oxalylanthranilsäure angehören.

Die Bildung dieser Säure ist allein bedingt durch einen **langsamen** Verlauf des Oxydationsprocesses, und diesen ruftman am besten dadurch hervor, dass man das Bromchinolin in recht viel Wasser aufnimmt.

Ich habe bei meinen Versuchen die beste Ausbeute erhalten, wenn ich das Bromchinolin in 2—3 Liter Wasser suspendirte, und eine Permanganatlösung von der Verdünnung 1 : 30 portionsweise hinzufügte. Da das Bromchinolin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so empfiehlt es sich, die Flüssigkeit während der Oxydation tüchtig durchzuschütteln.

Nach dem Auskrystallisiren dieser Oxalylamidobenzolsäure erhält man dann durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge die Brompyridindicarbonsäure in gelblich gefärbten Krystallen krystallisirt, welche sich jedoch beim zu weiten Eindampfen gar leicht verschmieren.

Oxalylanthranilsäure:

$$C_9H_7NO_5 = C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH\text{-}CO\text{-}COOH\end{cases} + H_2O.$$

Die Säure ist in Wasser und Aether ziemlich leicht löslich und krystallsirt mit 1 Mol. Wasser. Beim Schmelzen schäumt sie zuerst stark auf, indem sie ihr Krystallwasser verliert und dann im wasserfreien Zustand bei 210-212° C.(uncor.)schmilzt.

Die Verbrennung ergab in 0,256 gr Substanz:

0,484 gr CO_2 = 51,17% C,

0,0765 gr. H_2O = 3,32 % H.

Auf obige Formel ohne Krystallwasser berechnet:

51,67 % C und 3,35 % H.

Gefunden: (trockene Substanz)

51,17% C und 3,32% H.

Um den thatsächlichen Beweis zu liefern, dass ein Oxalrest in der Säure vorhanden ist, wurde die Säure in eine alkoholische Natriumlösung eingetragen und diese circa 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde filtrirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt. Nach 24 stündigem Stehen schied sich ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk aus.

Oxalylanthranilsaurer Kalk:

Dieses Salz wird durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten. Es bildet kleine weisse Nädelchen, welche sich in Wasser leicht lösen. Beim Erhitzen auf 120° C. giebt es 4 Mol. H_2O ab.

0,243 gr. Substanz gaben 0,00545 gr. H_2O =
22,4% H_2O.
Berechnet: 22,5% H_2O;
Gefunden: 22,4% „

0,237 gr. entwässerte Substanz lieferten 0,0383 gr. Ca.
Berechnet (trockene Subst.): 16,2% Ca.
Gefunden „ „ : 16,18% Ca.

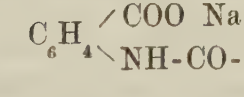
Oxalylanthranilsaurer Baryt:

Aus dem Ammoniaksalz durch Versetzen mit Chlorbarium erhalten. Weisse, glänzende Nädelchen, welche in Wasser schwer löslich sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0,0400 gr. Substanz lieferten 0,0269 gr. $BaSO_4$ = 0,01575 gr. Ba.

Berechnet: 39,82 % Ba;
Gefunden: 39,37 % Ba.

Oxalylanthranilsaures Natron:



Wird durch Neutralisiren der Säure mit doppelkohlensaurem Natron erhalten. Sehr leicht löslich im Wasser, bleibt es beim Eindunsten der Lösung bis zur Trockne als grauweisse, leimartige Masse zurück.

Brompyridindicarbonsäure:

$$C_5H_2BrN\begin{matrix}COOH\\COOH.\end{matrix}$$

Dieselbe wird aus den Producten der Oxydation des Monobromchinolin, wie erwähnt, beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge nach dem Auskrystallisiren der Oxalylanthranilsäure erhalten. Sie bildet gelblichweisse Kryställchen, welche bei zu weitem Eindampfen des Lösungsmittels leicht verharzen. Die Brompyridindicarbonsäure ist leichter löslich im Wasser und Aether als die Oxalylanthranilsäure. Alkohol und Aceton lösen sie ebenfalls. Sie schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 165° C. (uncorr.) Hierbei schäumt sie stark auf und verwandelt sich in eine Monocarbonsäure, unter Kohlensäureentwicklung, wie später nachgewiesen werden wird, ist dies eine Bromnicotinsäure.

Bei der Verbrennung lieferten 0,2995 gr Subst.
0,365 gr CO_2 und 0,0495 gr H_2O.

Berechnet	34,14 % C,	1,62 % H
Gefunden	34,28 % C,	1,84 % H.

Brompyridindicarbonsaurer Kalk:

$$C_5H_2NBr\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}Ca + 3H_2O.$$

Wird erhalten durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Weisse Nädelchen, welche sich in Wasser schwer lösen. Beim Erhitzen auf 120° C. verlieren sie 3 Mol. H_2O.

0,061 gr Substanz lieferten 0,0095 gr H_2O.
Berechnet auf $3H_2O$ = 15,97 % H_2O;
Gefunden: 15,57 % „

Zur Kalkbestimmung wurde das Salz verascht der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und mit Oxalsäure gefällt. Man kann wegen des Bromgehaltes der Säure den Kalk nicht, direct durch Glühen bestimmen, da sich neben Kalk noch Bromcalcium bildet.

0,0505 gr trock. Substanz lieferten 0,00714 gr Ca.
Berechnet (auf trockene Substanz): 14,08 % Ca;
Gefunden „ „ „ : 14,01 % Ca

Brompyridindicarbonsaurer Baryt:

$$C_5H_2NBr\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}Ba.$$

Das Barytsalz fällt beim Umsetzen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als bräunlich weisses Pulver nieder. Es enthält kein Wasser.

Zur Barytbestimmung wurde das Salz geglüht, mit Schwefelsäure in das Sulfat umgewandelt, und als solches bestimmt.

0,114 gr. Substanz lieferten 0,0693 gr. $BaSO_4$ = 0,0407 gr. Ba.

Berechnet: 35,95% Ba,
Gefunden: 35,70% Ba.

Brompyridindicarbonsaures Natron:

$$C_5H_2BrN\begin{matrix}COO\,Na\\COO\,Na\end{matrix}+2H_2O.$$

Dasselbe wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten. Es bildet weisse Kryställchen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Beim Erhitzen auf 120° C. verlieren sie 2 Mol. H_2O.

0,335 gr. Substanz lieferten 0,036 gr. H_2O.

Auf $2H_2O$ berechnet: 11,04% H_2O,
Gefunden: 10,74% „ .

Zur Natronbestimmung wurde das entwässerte Salz geglüht und in das Sulfat verwandelt.

0,300 gr. trock. Substanz lieferten 0,142 gr. Na_2SO_4
= 0,046 gr. Na.

Berechnet: 15,86% Na,

Gefunden: 15,33% Na.

Brompyridindicarbonsaures Silber:

$$C_5H_2BrN\begin{cases}COO\,Ag\\COO\,Ag.\end{cases}$$

Man erhält dasselbe durch Fällen des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber. Weisser voluminöser Niederschlag, welcher ziemlich lichtbeständig ist.

0,228 gr. Salz lieferten 0,184 gr. Ag Br.

Berechnet: 45,94% Ag,

Gefunden: 46,31% Ag.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz geglüht, mit Salpetersäure digerirt und mit Bromwasserstoffsäure gefällt.

Brompyridindicarbonsaures Kupfer.

Dasselbe wird durch Fällung mit Kupfervitriol aus dem Ammoniaksalz erhalten. Es ist so dargestellt entschieden basischer Natur, da bei mehreren Analysen stets ein Ueberschuss an Kupfer erhalten wurde. Es besitzt eine blaugrüne Farbe.

Oxydation des Nitrobromchinolin's.

Die Oxydation wurde behufs Nachweisung der Stellung der Nitrogruppe ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden 4 gr der Substanz in $1^1/_2$ Liter Wasser suspendirt, und von einer Permanganatlösung (40 gr auf 1 Liter) unter Umschütteln portionsweise so lange hinzugefügt, als noch Entfärbung erfolgte. Dazu wurden circa 16 gr Permanganat verwendet. Das vom Braunstein getrennte Filtrat wurde zur Hälfte eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und darauf mit essigsaurem Blei versetzt: Es erfolgte eine weisse Fällung eines Bleisalzes. Dasselbe wurde nach dem vollständi-

gen Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte wässrige Lösung wurde eingedampft, und schied gelbliche Krystalle aus, welche sich als die obenbeschriebene Brompyridindicarbonsäure erwiesen.

Das aus der Säure dargestellte Baryumsalz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen.

0,122 gr Substanz lieferten 0,074 Ba SO_4
= 0,0435 gr Ba.

Berechnet: 35,95% Ba.
Gefunden: 35,65% Ba.

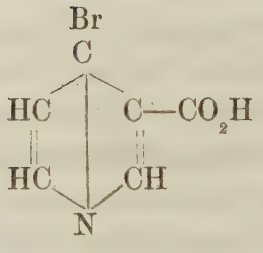
Die Nitrogruppe ist also im Benzolkern enthalten. Welche Stellung dieselbe einnimmt lässt sich freilich noch nicht feststellen.

Diese Brompyridindicarbonsäure ist aber nicht das **einzige** Oxydationsproduct. Aus dem bei der Oxydation ausgeschiedenen Braunstein wird nämlich durch heissen Alkohol ein Körper ausgezogen, welcher in weissen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 135° C. (uncorr.) schmilzt. Derselbe löst sich in Säuren und ist in Alkalien unlöslich. Er enthält kein Brom, wohl aber Stickstoff. Ein Platinsalz konnte nicht rein erhalten werden, da es in Salzsäure, Aether, Alkohol, Chloroform löslich ist.

Unzweifelhaft liegt hier ein Product tiefergehender Zersetzung vor.

Bromnicotinsäure:

$C_5H_3BrN.CO_2H$,



Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, schmilzt die Brompyridindicarbonsäure unter starkem Aufschäumen: Diese Eigenschaft zeigen sämmtliche Pyridindicarbonsäuren, und wie bekannt beruht dieselbe auf dem Entweichen eines Moleküls Kohlensäure. Da wir es nun hier mit einer gebromten Pyridindicarbonsäure zu thun haben, so muss beim Erhitzen eine gebromte Pyridinmonocarbonsäure — die entsprechende Bromnicotinsäure — entstehen.

Ueber Bromirungsversuche der Nicotinsäure finden wir in der Literatur nur eine Angabe von Weidel[1]). Derselbe liess in einem geschlossenen Rohr, bei einer Temperatur von 120° C. Brom auf Nicotinsäure wirken. Er erhielt jedoch keine Bromnicotinsäure, sondern bromwasserstoffsaures Pyridin neben Bromoform. —

Zur Darstellung dieser gebromten Nicotinsäure wurde die Brompyridindicarbonsäure, im Oelbade, auf der Temperatur ihres Schmelzpunktes (165°) so lange erhalten, bis das Schäumen aufhörte, und sich lange Krystallnadeln in der Reagensröhre bildeten. Diese Krystalle wurden mit Alkohol aufgenommen, und durch Ausfällen mit Wasser von den anhaftenden Schmieren befreit.

Die Bromnicotinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Alkohol löst sie leicht. Sie schmilzt bei 183° C. (uncorr.)

Von der Säure wurde zunächst durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz dargestellt und analysirt.

0,187 gr. des krystallwasserhaltigen Salzes lieferten:

0,69 gr. $BaSO_4$ = 0,0405 gr. Ba.

Berechnet man auf ein Salz mit $5H_2O$,

so verlangt dieses 21,76% Ba,

Gefunden: 21,84% Ba.

---

[1]) Ann. Chem, und Pharm. 165, pag. 344.

Mithin scheint das Salz 5 Mol. H_2O zu enthalten: Wegen Mangel an Material konnte die directe Wasserbestimmung nicht mehr ausgeführt werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg im Dezember 1886.

Georg Gadebusch.